UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE FÍSICA CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

# Competição elétron-buraco induzida por pré-iluminação em cristais de Óxido de Titânio Bismuto

Melquisedeck da Silva

Maceió-AL 2022 Melquisedeck da Silva

# Competição elétron-buraco induzida por pré-iluminação em cristais de Óxido de Titânio Bismuto

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Física Licenciatura do Instituto de Física, da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

## Catalogação na fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico Bibliotecário: Valter dos Santos Andrade

| S586c | <ul> <li>Silva, Melquisedeck da.</li> <li>Competição elétron-buraco induzida por pré-iluminação em cristais de óxido de titânio bismuto / Melquisedeck da Silva, Maceió – 2022</li> <li>39 f. : il.</li> </ul> |
|-------|--|
|       | Orientador: Pedro Valentim dos Santos.<br>Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade<br>Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, 2022.                                     |
|       | Bibliografia: f. 38-39.  |
|       | <ol> <li>Competição elétron-buraco. 2. Holografia. 3. Material fotorrefrativo.</li> <li>Cristais BTO. I. Título.</li> </ol>  |
|       | CDU: 535.56  |

# DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à minha avó Maria Iolanda da Silva (in memoriam), pois foi um grande exemplo de pessoa de caráter em minha vida.

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao nosso Deus, o nosso criador, por está presente em todos os momentos da nossa vida e oferecer sempre o melhor caminho.

À toda minha família que sempre me apoiou nessa caminhada acadêmica, principalmente nos momentos de maiores dificuldades, mas com o incentivo deles todas as dificuldades foram superadas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos que conduziu com habilidade em todas as etapas dessa pesquisa, tendo exito em sanar todas as minhas dúvidas durante todo o tempo desde que entrei no grupo de pesquisa GFFC.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Tereza de Araujo, que nas reuniões de grupo, fazia questão em dispor todo o suporte para nossa formação acadêmica, que sempre estava disposta em nos orientar da melhor maneira possível.

À todos os integrantes do grupo GFFC, pelo compartilhamento de conhecimento, pelo companheirismo e é claro pelos momentos do café e da diversão que tínhamos juntos.

Aos amigos e colegas de curso, no qual foi muito gratificante os conhecimentos adquiridos, os conselhos trocados e as ajudas recíprocas, e sem esquecer dos ótimos momentos que tivemos durante toda essa jornada acadêmica.

À Universidade Federal de Alagoas juntamente com o Instituto de Física.

#### **RESUMO**

A competição elétron-buraco produzida em cristais fotorrefrativos do tipo Óxido de Titânio Bismuto (Bi12TiO20) dopados e não dopados pode existir intrinsecamente no interior do material ou pode ser induzida por algum processo físico de preparação prévia do meio material. Em nossa pesquisa utilizamos pré-iluminação (usando luz coerente) das amostras de Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO) como mecanismo de excitação da competição elétron-buraco. Nessas amostras o processo de pré-iluminação excita portadores de cargas no interior do material produzindo concentrações de centros doadores de elétrons e de buracos que competem entre si e que podem permitir uma série de estudos que vão desde a caracterização do material, da técnica usada para investigar a competição e até da própria natureza quântica da competição entre portadores de cargas de sinais opostos. Os cristais do tipo BTO são conhecidos na literatura por apresentarem propriedades fotorrefrativas, ou seja, são materiais simultaneamente fotocondutores e eletro-ópticos. Essa combinação de propriedades permite que grades de difração holográficas (também chamados de hologramas de fase) possam ser gravadas por meio de iluminação não uniforme do material a qual impõe uma modulação do índice de refração do cristal. Desse modo, nosso objetivo é usar a gravação holográfica fotorrefrativa nos cristais de Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> após eles terem sido submetidos à iluminação prévia de luz em 532 nm (verde) para estudar a competição elétron-buraco induzida no interior do material. O estudo da competição elétron-buraco por meio da gravação holográfica pode ser feito através da análise de medidas de eficiência de difração dos sinais difratados pelo holograma gravado no material. Os hologramas gravados e apagados utilizaram um arranjo experimental interferométrico numa configuração de acoplamento de dois feixes de luz coerente (LASER). É esperado que os sinais difratados medidos possuam uma assinatura característica da competição elétron-buraco incluindo uma diferença de fase devido aos sinais opostos dos portadores e que é prevista teoricamente.

Palavras-chave: competição elétron-buraco, holografia, material fotorrefrativo.

#### ABSTRACT

The electron-hole competition produced in photorefractive crystals of the type Titanium Oxide Bismuth (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>) doped and undoped can exist intrinsically inside the material or can be induced by some physical process of prior preparation of the material medium. In our research we used pre-illumination (using coherent light) of Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO) samples as an excitation mechanism for the electron-hole competition. In these samples, the pre-illumination process excites charge carriers inside the material, producing concentrations of electron donor centers and holes that compete with each other and that can allow a series of studies ranging from the characterization of the material to the technique used for to investigate the competition and even the quantum nature of competition between carriers of opposite sign charges. BTO-type crystals are known in the literature for their photorefractive properties, that is, they are simultaneously photoconductive and electro-optical materials. This combination of properties allows holographic diffraction gratings (also called phase holograms) to be recorded by means of non-uniform illumination of the material which imposes a modulation of the refractive index of the crystal. Thus, our goal is to use photorefractive holographic engraving on Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> crystals after they have been pre-illuminated with light at 532 nm (green) to study the competition induced electron-hole inside the material. The study Electron-hole competition through holographic recording can be done by analyzing diffraction efficiency measures of the signals diffracted by the hologram etched into the material. The etched and erased holograms used an interferometric experimental arrangement in a two-beam coherent (LASER) coupling configuration. The measured diffracted signals are expected to have a characteristic signature of electron-hole competition including a phase difference due to opposite carrier signals and which is theoretically predicted.

Keywords: electron-hole competition, holography, photorefractive material.

## LISTA DE FIGURAS

| 1  | Aparato experimental para gravar holograma convencional.                          | 14 |
|----|---|----|
| 2  | Aparato experimental para gravar holograma digital.                               | 14 |
| 3  | Aparato experimental para gravar holograma fotorrefrativo.                        | 15 |
| 4  | Diagrama de bandas do modelo de um centro de transporte de cargas.                | 19 |
| 5  | Feixes coerentes incidindo sobre um material fotorrefrativo.                      | 21 |
| 6  | Níveis de energia na banda proibida (band gap) do cristal Óxido de Titânio        |    |
|    | Bismuto (BTO).  | 23 |
| 7  | Cristal de Óxido de Titânio Bismuto Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub> (BTO).     | 24 |
| 8  | Configuração interferométrica para geração de holograma (grade holográfica)       |    |
|    | em um meio fotorrefrativo.  | 25 |
| 9  | Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários       |    |
|    | em amostras de BTO sem pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro;     |    |
|    | O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector  | 27 |
| 10 | Curva de apagamento da grade fotorrefrativa.                                      | 28 |
| 11 | Curva de apagamento da grade fotorrefrativa, sem pré-iluminação com tempo         |    |
|    | de gravação de 1 minuto.  | 29 |
| 12 | Cristal BTO iluminado com LASER em 532 nm.  | 31 |
| 13 | Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários       |    |
|    | em amostras de BTO com pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro;     |    |
|    | O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector. | 32 |
| 14 | Curva de apagamento da grade fotorrefrativa, com pré-iluminação com tempo         |    |
|    | de gravação de 1 minuto.  | 33 |
| 15 | Curva de apagamento da grade fotorrefrativa, com pré-iluminação com tempo         |    |
|    | de gravação de 2 minutos.   | 35 |

## LISTA DE TABELAS

| 1 | Distâncias dos componentes no aparato experimental.                           | 27 |
|---|---|----|
| 2 | Parâmetros de ajuste para a curva teórica da gravação sem pré-iluminação.     | 30 |
| 3 | Parâmetros de ajuste para a curva teórica da gravação com pré-iluminação de 1 |    |
|   | minuto.   | 34 |
| 4 | Parâmetros de ajuste para a curva teórica da gravação com pré-iluminação de 2 |    |
|   | minutos.  | 36 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| BTO         | Óxido de Titânio Bismuto (Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub> ) |
|-------------|--|
| CW          | Continuous Wave  |
| $D_1$       | Detector   |
| DF          | Divisor de Feixe   |
| E           | Espelho  |
| F           | Filtro Neutro  |
| FE          | Filtro Espacial  |
| GFFC        | Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos                          |
| LASER       | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation        |
| $O_1 e O_2$ | Bloqueadores de Feixes   |
| UFAL        | Universidade Federal de Alagoas                                |
|             |  |

# LISTA DE SÍMBOLOS

| $\Delta \epsilon_{ij}$ | Tensor Dielétrico  |
|------------------------|--|
| $\Delta \eta_{ij}$     | Tensor Impermeabilidade  |
| n                      | Índice de Refração   |
| $E_k e E_m$            | Componentes do Campo Elétrico                                    |
| r <sub>ijk</sub>       | Coeficientes Eletro-Óptico Linear                                |
| S <sub>ijkm</sub>      | Coeficientes Eletro-Óptico Quadrático                            |
| <i>r<sub>eff</sub></i> | Coeficiente Eletro-Óptico Efetivo                                |
| $E_{sc}$               | Campo Espacial de Cargas   |
| d                      | Espessura do Cristal   |
| η                      | Eficiência de Difração   |
| λ                      | Comprimento de Onda  |
| ,<br>Ĵdif              | Densidade de Corrente de Difusão                                 |
| q                      | Carga Elétrica   |
| $D_n$                  | Coeficientes de Difusão para Elétrons                            |
| $D_p$                  | Coeficientes de Difusão para Buracos                             |
| $\nabla$               | Operador Diferencial   |
| $k_b$                  | Constante de Boltzman  |
| Т                      | Temperatura  |
| $\mu_n$                | Mobilidade dos Elétrons  |
| $\mu_p$                | Mobilidade dos Buracos   |
| Ĵarraste               | Densidade de Corrente de Arraste                                 |
| σ                      | Condutividade  |
| Ē                      | Campo Elétrico   |
| п                      | Densidade de Elétrons Livres                                     |
| р                      | Densidade de Buracos Livres                                      |
| Ν                      | Densidade de Elétrons Livres                                     |
| $N_D$                  | Densidade Total de Doadores                                      |
| $N_D^+$                | Densidade de Doadores Ionizados                                  |
| $N_A^-$                | Densidade de Centros Não Fotoativos                              |
| G                      | Taxa de Geração de Portadores Livres                             |
| R                      | Taxa de Recombinação de Elétrons Livres com os Centros Ionizados |
| t                      | Tempo  |
| β                      | Taxa de Geração Térmica dos Fotoelétrons                         |
| е                      | Carga Elementar do Elétron                                       |
| S                      | Seção de Choque de Fotoionização                                 |
| Ι                      | Intensidade da Luz   |

| γ            | Constante de Recombinação   |
|--------------|---|
| v<br>v       | Frequência da luz   |
| h            | Constante de Planck   |
| $\epsilon$   | Permissividade Dielétrica   |
| $\epsilon_0$ | Permissividade Elétrica no Vácuo  |
| Λ            | Período Espacial da Grade Holográfica                                   |
| $\vec{K}$    | Módulo do Vetor do Holograma  |
| $\vec{S}(0)$ | Feixe Sinal   |
| $\vec{R}(0)$ | Feixe Referência  |
| 20           | Ângulo Formado entre os Feixes Sinal e Referência                       |
| $I_0$        | Intensidade Total dos Feixes  |
| $I_S$        | Intensidade do Feixe Sinal Difratado                                    |
| $I_R$        | Intensidade do Feixe Referência Difratado                               |
| $A_1$        | Amplitude da Grade Rápida   |
| $A_2$        | Amplitude da Grade Lenta  |
| $A_3$        | Amplitude da Grade de Buraco  |
| $t_1$        | Tempo da Grade Rápida   |
| $t_2$        | Tempo da Grade Lenta  |
| $t_3$        | Tempo da Grade de Buraco  |
| $\phi$       | Diferença de Fase Entre as Duas Grades de Elétrons e a Grade de Buracos |

# SUMÁRIO

| 1 | INT                 | INTRODUÇÃO GERAL                 |   |    |  |
|---|---------------------|----------------------------------|---|----|--|
|   | 1.1                 | Holog                            | grafia                                      | 13 |  |
| 2 | FUN                 | NDAMI                            | ENTAÇÃO TEÓRICA                             |    |  |
|   | 2.1                 | Efeito                           | ofotorrefrativo                             | 16 |  |
|   | 2.2                 | Fotoco                           | ondutividade                                | 16 |  |
|   | 2.3                 | Efeito                           | Eletro-Óptico                               | 16 |  |
|   | 2.4                 | Migração de Portadores de Cargas |   | 17 |  |
|   |                     | 2.4.1                            | Difusão                                     | 17 |  |
|   |                     | 2.4.2                            | Arraste                                     | 18 |  |
|   |                     | 2.4.3                            | Efeito Fotovoltaico                         | 18 |  |
|   | 2.5                 | Mode                             | lo de Transporte de Bandas                  | 18 |  |
|   |                     | 2.5.1                            | Modelo de um Centro Fotoativo               | 18 |  |
|   | 2.6                 | Grava                            | ção e Apagamento Holográfico                | 20 |  |
|   |                     | 2.6.1                            | Feixe Sinal e Referência                    | 20 |  |
|   |                     | 2.6.2                            | Geração e Recombinação de Portadores Livres | 21 |  |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS |                                  |   |    |  |
|   | 3.1                 | Seleni                           | itas  | 22 |  |
|   | 3.2                 | Config                           | guração Interferométrica                    | 25 |  |
| 4 | RES                 | SULTAI                           | DOS E DISCUSSÕES                            |    |  |
|   | 4.1                 | Sem p                            | pré-iluminação                              | 26 |  |
|   |                     | 4.1.1                            | Intensidade dos Feixes Sinal e Referência   | 28 |  |
|   |                     | 4.1.2                            | Curva de Apagamento da Grade Fotorrefrativa | 28 |  |
|   |                     | 4.1.3                            | Eficiência de Difração                      | 29 |  |
|   | 4.2                 | Com p                            | pré-iluminação                              | 31 |  |
|   |                     | 4.2.1                            | Tempo de pré-iluminação de 1 minuto.        | 32 |  |
|   |                     | 4.2.2                            | Tempo de pré-iluminação de 2 minuto.        | 34 |  |
|   |                     |                                  |   |    |  |

# 5 CONCLUSÃO

# 6 REFERÊNCIAS

# 1 INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1 Holografia

A holografia começa a dar seus primeiros passos em 1947, quando Denis Gabor estava trabalhando para melhorar o microscópio eletrônico [1]. Os princípios físicos da holografia baseiam-se na natureza ondulatória da luz que permite interferência (etapa de gravação) e difração (etapa de reconstrução). Para obter franjas de interferência com bom contraste, é necessário usar uma fonte de luz de alta coerência, que não existia nos tempos de Denis Gabor, o LASER foi inventado em tempos mais tarde em 1960.

Denis Gabor fez seu primeiro holograma em 1948 usando uma fonte de luz que consistia em uma lâmpada de arco de mercúrio com um filtro verde de banda estreita, uma das melhores fontes de luz coerentes antes do surgimento do LASER. O objeto era uma pequena transparência circular (1,4 mm de diâmetro) de letras opacas em um fundo claro contendo os nomes de Huygens, Young e Fresnel, três físicos considerados importantes por Gabor por desenvolverem a base física de sua técnica, que ele chamou de "Reconstrução frente de onda"[1].

O holograma contém algumas características importantes, tais como: paralaxe, que é a mudança aparente de um objeto quando se muda o ponto de observação, e visão estereoscópica, que é a análise de duas imagens de uma cena que são projetadas nos olhos em pontos de observação diferentes, no qual o cérebro junta essas imagens, e então o ser humano tem a sensação de visão tridimensional.

Todas as partes de um holograma carregam todas as informações do objeto, então com apenas um pedaço do holograma seria capaz de reconstruir a imagem do objeto, mas isso só é possível porque são gravados padrões microscópicos originados da interferência construtiva e destrutiva da luz refletida do objeto e da luz do LASER, porém no processo de cortar um pedaço de um holograma haverá uma perca de qualidade do holograma.

Na área da holografia existe praticamente 3 tipos de hologramas: convencional, digital e o fotorrefrativo.

Na figura 1 visualizamos um aparato típico para gravar um holograma convencional, a dinâmica ocorre de tal forma que o feixe de luz coerente, é dividido em feixe referência e feixe objeto. O feixe objeto é orientado ao objeto no qual o holograma vai ser gravado. A luz refletida pelo objeto incide em um material fotossensível, no qual é iluminada pelo feixe referência, depois de um processamento fotográfico no material, será gerado o holograma convencional, no qual requer um certo tempo de revelação, e depois para visualizar o holograma, será necessário iluminar o material com a mesma luz de referência utilizada durante a gravação.



Figura 1: Aparato experimental para gravar holograma convencional.

Fonte: [11].

Os hologramas digitais são gerados diretamente no CCD (Dispositivo de carga acoplada) de uma câmera de alta resolução e armazenados em um computador, que visualizamos a dinâmica de gravação na figura 2, no qual a qualidade do holograma será determinado pelo tamanho do pixel da câmera, tanto menor for o pixel melhor será o holograma. A reconstrução da luz é feita utilizando a matemática. O cálculo para a reconstrução das imagens é feita através da integral de difração (Fresnel-Kirchoff). Na holografia digital a visualização do objeto gravado também requer um certo tempo de revelação que depende capacidade de processamento do computador.

Figura 2: Aparato experimental para gravar holograma digital.



Fonte: [11].

Na holografia fotorrefrativa a gravação tridimensional no volume do material, é devido a dinâmica de excitação de portadores (elétrons ou buracos) de cargas dentro do material para gravar e observar hologramas quase em tempo real, ou seja, o tempo de gravação e visualização do holograma é da ordem de segundos. Existe vários materiais, cada um com suas características, alguns materiais (cristais), um vez gravado o holograma, então se não aplicarmos luz no cristal para o apagamento, o holograma pode ficar gravado por décadas no cristal no qual pode ser uma vantagem em uma determinada finalidade. A vantagem do cristal é que ele não apresenta fadiga e pode ser gravado e apagado várias vezes sem danificar o cristal. Visualizamos na

figura 3 um aparato para a gravação de um holograma fotorrefrativo em um cristal de Óxido de Titânio Bismuto (BTO)



Figura 3: Aparato experimental para gravar holograma fotorrefrativo.

Fonte: [3].

Holograma gravado no cristal é uma grade de difração, os dois feixes geram um padrão de interferência, e esse padrão varre todo o cristal (todo o volume do cristal), esse padrão fica impresso no cristal, é uma grade de difração de volume, esse é o chamado holograma de volume. Enquanto os dois feixes estiverem incidindo no cristal essa grade também fica registrada no cristal. Para ler essa informação, será por meio da difração através do cristal, que no momento que bloqueamos um dos feixes e o outro feixe permanece, o padrão desaparece e daí a grade vai se apagando, mas vai lendo automaticamente o feixe que ainda está sendo incidido, então quando a grade vai se apagando o feixe difratado aparece, mas ele cai com o tempo que a grade vai sumindo.

Nesse cristal a grade é escrita e apagada em tempo real. Mas existe cristal que a grade fica permanentemente. Se o feixe de gravação for modulado com alguma informação, poderemos gravar essa informação dentro do cristal, e quando for lido essa informação, poderemos recuperar essa informação modulada.

O LASER é utilizado no processo de gravação holográfico devido ao fato deste tipo de luz possuir coerência temporal, o que significa que sua fase é constante. A luz é uma onda eletromagnética, que são campos elétricos e magnéticos que oscilam ao longo do tempo e a relação entre estas oscilações e o tempo surge a fase. O processo fundamental para gravar o holograma é a interferência entre os feixes, em que o padrão produzido depende da diferença de fases entre o feixe que provém do objeto e aquele que provém do LASER, então esta diferença de fases tem que ser constante, para ser gerado um só padrão gravado.

# 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 2.1 Efeito fotorrefrativo

Um fenômeno óptico no qual o índice de refração local do material é alterado pela variação espacial da intensidade de luz é chamado de efeito fotorrefrativo. As aplicações desse efeito estão relacionadas à gravação holográfica dinâmica, tais como interferometria e sistemas de memória holográfica. O efeito fotorrefrativo aparece de uma combinação dos efeitos fotocondutor e eletro-óptico [4].

## 2.2 Fotocondutividade

A condutividade depende da concentração de portadores de carga livre (elétrons e/ou buracos) nos estados estendidos (banda de condução ou banda de valência). Na presença de um intervalo entre as bandas relativamente grande, no qual é o caso da maioria dos materiais fotorrefrativos, a densidade de portadores livres nos estados estendidos depende em grande parte do número e da qualidade dos estados localizados (fotoativos) no intervalo entre as bandas [4].

# 2.3 Efeito Eletro-Óptico

Na presença de um campo elétrico é criada uma mudança no tensor permissividade dielétrica  $\Delta \epsilon_{ij}$ , logo o efeito eletro-óptico é resultado desse fenômeno, que ocorre em determinados cristais. No caso dos cristais fotorrefrativos o campo elétrico é produzido pelos portadores de carga que são gerados pela foto-excitação devido à presença de feixes de luz coerente. O efeito eletro-óptico é determinado pela mudança no tensor impermeabilidade.

$$\Delta \eta_{ij} = \Delta \left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ijk}E_k + s_{ijkm}E_kE_m \tag{1}$$

As componentes do campo elétrico aplicado são representadas por  $E_k$  e  $E_m$ , e os coeficientes eletro-óptico linear e quadrático correspondem respectivamente aos  $r_{ijk}$  e  $s_{ijkm}$  [10].

No cristal o efeito eletro-óptico é a mudança do índice de refração induzido por um campo elétrico. A variação de índice refração tem dependência linear com a intensidade do campo elétrico, por isso é conhecido como efeito eletro-óptico linear ou efeito Pockels e é dada pela relação:

$$n_1 = -\frac{n^3}{2} r_{eff} E_{sc} \tag{2}$$

onde *n* é o índice de refração ordinário e  $r_{eff}$  é o coeficiente eletro-óptico efetivo.

O padrão de intensidade de luz modulado espacialmente produz uma modulação equivalente nas taxas de geração e recombinação de portadores livres no interior do cristal. Depois de serem gerados, os portadores livres podem se mover (na banda de condução no caso de elétrons e na banda de valência no caso de buracos) por difusão, pela ação de um campo elétrico externo ou por efeito fotovoltaico, sendo posteriormente recombinados em centros aceitadores [2, 4, 6].

A dinâmica de geração e recombinação de portadores cria densidades espaciais de cargas devido às configurações espaciais alcançadas por elétrons e buracos no interior do cristal. Essa distribuição espacial de cargas dá origem a um campo espacial de cargas ( $E_{sc}$ ) no interior do meio, que via efeito eletro-óptico modula o índice de refração *n* do material. A relação entre a modulação do índice de refração *n* em resposta a modulação do campo de carga espacial  $E_{sc}$  gerado é dada pela expressão (2) [2, 4, 6].

Se a espessura d do material onde o holograma fotorrefrativo for gravado for muito maior que o período da grade gravada, difração pode ser observada e sua eficiência medida [2, 4, 6] usando a expressão:

$$\eta = \left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta}\right)^2 \tag{3}$$

Utilizando luz uniforme para apagar a grade ( $E_{sc} \rightarrow 0$ ) é possível acompanhar experimentalmente a evolução temporal da eficiência de difração  $\eta(t)$ , a qual depende de  $E_{sc}$  e, portanto, da competição entre os portadores no interior do cristal [7-9].

#### 2.4 Migração de Portadores de Cargas

Independentemente do modelo adotado, o mecanismo de transporte será sempre o mesmo, a intensidade de luz excita portadores de carga que podem se mover por três diferentes mecanismos: difusão, arraste e efeito fotovoltaico.

#### 2.4.1 Difusão

O processo de foto-excitação produz um acúmulo de cargas em definidas regiões dentro do cristal, os portadores podem se propagar para se reorganizar as condições de equilíbrio no material, mesmo sem o campo elétrico aplicado. A expressão de corrente de difusão gerada é expressa por:

$$\vec{j}_{dif} = -qD_n\vec{\nabla}n + qD_p\vec{\nabla}p \tag{4}$$

$$D_n = \frac{\mu_n k_B T}{q} \tag{5}$$

$$D_p = \frac{\mu_p k_B T}{q} \tag{6}$$

 $D_n$  e  $D_p$  são os coeficientes de difusão para os elétrons e buracos, respectivamente,  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são as mobilidades para elétrons e buracos, q é a carga elétrica,  $k_B$  é a constante de Boltzman, T é a

temperatura, e  $\vec{\nabla}$  é o operador diferencial [5].

#### 2.4.2 Arraste

Em certos materiais quando os portadores de cargas são excitados nas bandas de condução e/ou de valência devido ao grau de agitação térmica, ficam a mercê de um deslocamento desordenado. Nos sólidos, o deslocamento não gera a condutividade elétrica do material. Porém quando é submetido ao campo elétrico, irá surgir uma interação coulombiana com os portadores de cargas, gerando um movimento ordenado desses portadores. A expressão para a corrente de arraste é definida por:

$$\vec{j}_{arraste} = \sigma \vec{E} \tag{7}$$

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \tag{8}$$

 $\sigma$  é a condutividade no meio material,  $\vec{E}$  é o campo elétrico, *n* e *p* são as densidades de elétrons e buracos respectivamente [5].

#### 2.4.3 Efeito Fotovoltaico

Basicamente o efeito fotovoltaico é a conversão de energia absorvida da luz e transformada em eletricidade. Mas o cristal de Óxido de Titânio Bismuto que investigamos aqui não apresenta esse fenômeno.

#### 2.5 Modelo de Transporte de Bandas

Quando utilizamos uma luz de comprimento de onda adequado em um material fotocondutor ocorre a excitação de portadores de carga ligados a centros fotoativos, que migram para regiões escuras e se recombinam, que pode ocorrer na banda de energia proibida do material, na banda de condução ou na banda de valência, que pode se mover sob a ação de um campo elétrico, por difusão ou através do efeito fotovoltaico intrínseco do material, e se recombina com um centro fotoativo vazio, para ser excitado novamente e assim continuar o ciclo. Considerando um material, que tenha um centro doador (fotoativo) de densidade  $N_D$ , sob iluminação, veremos que a equação de continuidade para os elétrons livres na banda de condução será escrita em termos dessa densidade [3].

#### 2.5.1 Modelo de um Centro Fotoativo

Considerando o modelo de um centro fotoativo, podemos supor que o material fotorrefrativo contém estados localizados, originados de impurezas e ou até mesmo defeito na hora da criação

do cristal, que funcionam como armadilhas profundas e rasas, de sinais opostos, para portadores de cargas no material.

A figura 4 mostra o modelo de um centro, em um diagrama de bandas de energia, representando um material fotorrefrativo iluminado por franjas claras e escuras de um padrão de luz não uniforme obtido, pela interferência de dois feixes de luz coerente, no qual os elétrons são excitados do nível doador e se recombinam no centro aceitador.



Figura 4: Diagrama de bandas do modelo de um centro de transporte de cargas.

| Fonte: | [3] |  |
|--------|-----|--|
|--------|-----|--|

Para esse modelo é necessário postular um sistema de centros na banda proibida, de onde podemos excitar portadores de cargas para a banda de condução e ou valência, para que eles se espalhem e sejam capturados nos centros aceitadores. Supondo que o centro profundo é doador e a concentração total será  $N_D$ , parcialmente ionizado, e a concentração de centros ionizados será  $N_D^+$ , o transporte monopolar de elétrons terá uma concentração N, considerando apenas um tipo de portador livre predominante.

Para o modelo de um centro fotoativo as cargas e o campo elétrico de cargas espaciais originados, são determinados pelas equações:

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = G - R - \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{j}$$
(9)

$$\frac{\partial N_D^+(x,t)}{\partial t} = G - R \tag{10}$$

$$G = (N_D - N_D^+(x, t)) \left(\frac{SI}{hv} + \beta\right)$$
(11)

$$R = \gamma N_D^+ N \tag{12}$$

$$\vec{j} = e\mu N E_{(x,t)} + eD\nabla N \tag{13}$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \varepsilon E) = e(N_D^+ - N - N_A^-) \tag{14}$$

As equações (9) e (10) são equações de conservação de carga.

- N(x, t) (Concentração de elétrons na banda de condução)
- *G* (Fator de geração de carga saindo do estado localizado para a banda de condução)
- *R* (Fator de recombinação)
- $N_D^+$  (Centro positivo fixo que surge quando o elétron sai de um centro doador)
- *j* (Densidade de corrente na banda de condução)
- e (Carga elementar)

As equações (11) e (12) descrevem a geração e recombinação dos fotoelétrons respectivamente.

- *S* (Seção de choque)
- $\beta$  (Constante de excitação térmica, que tem uma dependência com a temperatura)
- $\gamma$  (Constante de recombinação que define a taxa de recombinação *R*)

A equação (13) descreve à corrente de carga em termos de arraste (primeiro termo) e de difusão (segundo termo).

E a equação (14) mostra a relação entre a densidade de carga e o campo elétrico de cargas espacial. A lei de Gauss.

## 2.6 Gravação e Apagamento Holográfico

#### 2.6.1 Feixe Sinal e Referência

Na gravação de um holograma fotorrefrativo é necessário incidir sobre o material um padrão luminoso não uniforme, ou seja, um padrão de interferência de dois feixes de luz coerentes. Na figura 5 está representando os dois feixes coerentes que incidem simetricamente no meio ativo produzindo um padrão de interferência com período  $\Lambda = 2\pi/K$ , com  $K = 4\pi sen \theta/\lambda$  sendo o

Figura 5: Feixes coerentes incidindo sobre um material fotorrefrativo.



Fonte: Autor, 2020.

módulo do vetor do holograma  $\vec{K}$ , no qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz de gravação e  $2\theta$  é o ângulo formado entre os dois feixes [4].

Sendo os dois feixes representados por  $\vec{S}(0)$  e  $\vec{R}(0)$ , feixe sinal e feixe referência respectivamente, expressos por:

$$\vec{S}(0) = \vec{S}_0 e^{i(\vec{K}_S \vec{x} + \phi_S - wt)}$$
(15)

$$\vec{R}(0) = \vec{R}_0 e^{i(\vec{K}_R \vec{x} + \phi_R - wt)}$$
(16)

#### 2.6.2 Geração e Recombinação de Portadores Livres

Esse padrão de intensidade de luz modulado espacialmente produz uma modulação equivalente nas taxas de geração e recombinação de portadores livres no interior do material, os portadores livres podem ser elétrons ou buracos.

O holograma gravado no material persistirá durante todo o tempo em que o padrão de franjas permanecer sobre o material. Uma vez retirado o padrão de franjas o holograma pode ser apagado por luz uniforme ou por relaxamento no escuro. O tempo de apagamento que pode ser com luz uniforme ou não, depende das características do material e pode variar de microssegundos ou até mesmo décadas, e por isso, esse tempo é uma variável importante para determinar o tipo de aplicação em que o meio pode ser empregado.

Nesse trabalho, nosso objetivo é usar a gravação holográfica fotorrefrativa nos cristais de  $Bi_{12}TiO_{20}$  após eles terem sido submetidos a iluminação prévia de luz em 532 *nm* (verde) para estudar a competição elétron-buraco induzida no interior do material.

A competição em questão pode existir intrinsecamente no interior do cristal ou pode ser

induzida por algum processo físico de preparação prévia do meio material. No cristal o processo de pré-iluminação excita portadores de cargas no interior do material produzindo concentrações de centros doadores de elétrons e de buracos que competem entre si, que podemos caracterizar o material, e através da própria técnica usada, investigar a natureza quântica da competição entre portadores de cargas de sinais opostos.

Os cristais do tipo  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO) são conhecidos na literatura por apresentarem propriedades fotorrefrativas, ou seja, são materiais simultaneamente fotocondutores e eletro-ópticos. Essa combinação de propriedades permite que grades de difração holográficas (também chamados de hologramas de fase) possam ser gravadas por meio de iluminação não uniforme do material a qual impõe uma modulação do índice de refração do cristal.

O estudo da competição elétron-buraco por meio da gravação holográfica será feito através da análise de medidas de eficiência de difração dos sinais difratados pelo holograma gravado no material. Os hologramas serão gravados e apagados usando um arranjo experimental interferométrico numa configuração de acoplamento de dois feixes de luz coerente (LASER). É esperado que os sinais difratados medidos possuam uma assinatura característica da competição elétron-buraco incluindo uma diferença de fase devido aos sinais opostos dos portadores de cargas e que é prevista teoricamente. O arranjo experimental é montado de modo que os mesmos feixes que gravam o holograma também sejam difratados por ele e carreguem as informações importantes a serem medidas sobre a competição elétron-buraco e sobre o cristal investigado.

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

## 3.1 Selenitas

Os cristais do grupo das selenitas tem um formato cúbico de corpo centrado, e sua fórmula química é dada por  $B_{12}MO_{20}$ ; tal que M = Si (Silício), Ge (Germânio), Ti (Titânio), Ga (Gálio), etc. Na família das selenitas, o  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO) se destaca por apresentar alta fotocondutividade; baixa condutividade no escuro; baixa atividade óptica; e alto coeficiente eletro-óptico.

Todas essas características são parâmetros importantes na caracterização e compreensão dos mecanismos de registro holográfico em cristais fotorrefrativos.

A Fotocondutividade depende da densidade de portadores de cargas gerados pela presença de iluminação e determina a velocidade com que as cargas se movem dentro do material que irá determinar a velocidade da gravação do holograma. Condutividade no escuro, que é a responsável pela redistribuição das cargas no volume do material na ausência do padrão de luz e, por esse motivo, ela determina o processo de apagamento do holograma no escuro. Dentre os materiais fotorrefrativos o Óxido de Titânio Bismuto (BTO) é o cristal com a atividade óptica mais baixa (a atividade óptica é indesejável para a maioria das aplicações). O coeficiente eletro-óptico efetivo é um parâmetro fundamental dos cristais selenitas do ponto de vista de aplicações [3-4].

Na figura 6 visualizamos os valores dos níveis de energia do BTO, no qual o cristal contém vários níveis de energia localizados entre a banda de valência e a banda de condução.



Figura 6: Níveis de energia na banda proibida (*band gap*) do cristal Óxido de Titânio Bismuto (BTO).

Fonte: [4].

Quando os elétrons são excitados para a banda de condução e/ou os buracos para a banda de valência, esses portadores de carga podem se mover por difusão e/ou arraste.



Figura 7: Cristal de Óxido de Titânio Bismuto Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO).

Fonte: Autor, 2020.

Uma característica importante do cristal da família das selenitas é o efeito fotorrefrativo, que resumidamente é a mudança do índice de refração do meio material.

Para nossas investigações utilizamos o cristal de Óxido de Titânio Bismuto  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO) (figura 7). O BTO foi doado pelo Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás e apresenta as seguintes dimensões: (8,7 × 8,4 × 3,6) *mm*.

O cristal tem uma sensibilidade muito boa, então podemos usar baixas intensidades de potencia luminosa, e ainda assim teremos uma resposta muito boa, e o cristal não se degrada.

Pelo motivo do cristal ser inorgânico e em sua estrutura química conter alguns metais em sua composição, isso confere ao cristal uma série de estabilidade tanto sobre a ação da luz como sobre a ação da temperatura, tornando o cristal não fotodegradável.

O cristal está com o grupo GFFC desde de 2006, e já foram feitas várias medidas ao longo dos anos e o cristal ainda mantém as mesmas propriedades e a eficiência de difração se mantém a mesma com as mesmas configurações feitas antes e agora, então não teremos dificuldades em está gerando os portadores de carga, que é quando incidimos luz no cristal.

Visualizamos na figura 7 duas placas que contém dois fios (branco e preto) no qual seria aplicado um campo elétrico externo ao o cristal, mas nesse trabalho não foi o nosso objetivo aplicar o campo elétrico no cristal.

O BTO possui interesse especial por apresentar difração anisotrópica (mecanismo pelo qual o material apresenta diferentes formas de difração para as diferentes direções de propagação dos feixes de gravação das grades holográficas no material) e resposta rápida no intervalo do espectro visível. Com essas propriedades, esses cristais tornam-se muito úteis em algumas aplicações, tais como amplificação óptica via acoplamento de feixes, processamento de imagem e sinal, conjugação dinâmica de fase e armazenamento holográfico em volume.

#### 3.2 Configuração Interferométrica

Para investigar e analisar o BTO, nós gravamos hologramas fotorrefrativos estacionários. Os hologramas foram gravados usando uma configuração interferométrica no qual o material a ser analisado foi colocado na região de intersecção entre os dois feixes como mostrado na figura 8.

Figura 8: Configuração interferométrica para geração de holograma (grade holográfica) em um meio fotorrefrativo.



Fonte: [4].

*R* e *S* são os feixes de gravação;  $2\theta$  é o ângulo formado entre os dois feixes,  $I_d^S$  e  $I_d^R$  são os feixes difratados pela pelo holograma e *D* são detectores.

Os feixes coerentes de gravação R e S produziram um padrão interferométrico de intensidade não uniforme, que foi projetado na face do cristal, sendo perpendicular ao plano de incidência e ao vetor da grade  $\vec{K}$ , com módulo:

$$|\vec{K}| = \frac{4\pi \sin\left(\theta/2\right)}{\lambda} = \frac{2\pi}{\Lambda} \tag{17}$$

que  $\lambda$  é o comprimento de onda dos feixes incidentes,  $2\theta$  é o ângulo entre os dois feixes de gravação e  $\Lambda$  é o período espacial da grade [7].

O padrão de intensidade de luz modulado espacialmente produz uma modulação equivalente nas taxas de geração e recombinação de portadores livres no interior do cristal. Depois de serem gerados, os portadores livres podem se mover (na banda de condução no caso de elétrons e na banda de valência no caso de buracos) por difusão, pela ação de um campo elétrico externo ou por efeito fotovoltaico, sendo posteriormente recombinados em centros aceitadores

A pré-iluminação da amostra foi feita usando um LASER operando em 532 *nm*. O feixe LASER é expandido de modo a cobrir toda a face frontal da amostra de BTO. O objetivo dessa iluminação prévia é excitar buracos permitindo que os dois tipos de portadores fiquem

disponíveis para gravação holográfica permitindo que a competição elétron-buraco se estabeleça no interior do cristal.

O conjunto de aquisição usado é formado por um fotodetector de silício rápido (*ms*), na aquisição de dados utilizamos um arduino NANO e um software, escrito em Python que permite fazer a gravação e plotagem dos dados em tempo real. As medições foram realizadas em uma mesa com um sistema anti-vibração (Newport RS 2000 TM) para evitar interferências externas nos processos de gravação e apagamento das grades holográficas.

Os sinais difratados, os quais contêm as informações sobre o material, foram medidos atrás do cristal por meio do sistema de aquisição de dados.

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Em nossa investigação utilizamos um aparato sem pré-iluminação e com pré-iluminação, nos dois aparatos não utilizamos o campo elétrico aplicado.

As análises foram feitas no laboratório GFFC do Instituto de Física da UFAL. Os hologramas fotorrefrativos foram gravados no cristal BTO, usando um aparato de mistura de duas ondas, inicialmente utilizamos o aparato sem pré iluminação como mostra a figura 9.

## 4.1 Sem pré-iluminação

Os feixes de gravação foram originados de um LASER CW (Gênesis MX639 – 2000 MTM OPS LASER – diodo – COHERENT) operando em 639,7 *nm* (vermelho), com uma corrente ajustada em 20 *A* e com potência lida no software do LASER de 0,93 *W*. Após passar pelo obturador (O2) o feixe atravessa um filtro espacial (FE), um filtro neutro (F), é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes (DF), para incidir em dois espelhos (E) e criar o feixe sinal e o feixe referência, os quais criam um padrão de interferência que incide na amostra de cristal BTO (figura 9 ).

Antes de cada medida o cristal foi iluminado pelo feixe referência e o feixe sinal mantinhase bloqueado por um obturador (O1).

Após um tempo o feixe sinal foi liberado e, então, os dois feixes incidiram sobre o cristal, para escrever a grade holográfica. Em seguida o feixe sinal foi bloqueado pelo obturador (O1) para ser feito o apagamento do holograma por iluminação uniforme. Os sinais difratados também foram coletados pelo fotodetector (D1) e processados pelo sistema de aquisição de dados. Figura 9: Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários em amostras de BTO sem pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro; O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector



Fonte: [3].

Na hora de montar o experimento discutimos algumas distâncias no aparato (tabela 1), pois o feixe do LASER precisa manter a coerência. Quando o LASER se propaga no espaço, dependendo da qualidade do feixe do LASER, logo quando o feixe sai do LASER, ele pode ir perdendo essa propriedade na medida que o feixe se prolonga ao longo do espaço.

Mas o LASER que utilizamos tem uma coerência praticamente infinita, ou seja se utilizarmos o cristal próximo da saída do LASER ou a uma distância muito superior, conseguiríamos gravar o holograma sem problemas. Mas se diminuirmos a distância o holograma será de melhor qualidade, porque o cristal fica mais próximo da coerência máxima que o LASER fornece. Se perdermos a coerência do feixe do LASER, a consequência é uma padrão luminoso de baixa qualidade, daí o holograma será ruim.

Tabela 1: Distâncias dos componentes no aparato experimental.

| Distâncias            |                |
|-----------------------|----------------|
| Divisor - Cristal BTO | 21,0 <i>cm</i> |
| Espelho - Cristal BTO | 20,5 cm        |
| Divisor - Espelho     | 7,0 <i>cm</i>  |

Fonte: Autor, 2021.

As distâncias 20,5 *cm* e 21 *cm* na tabela 1 são os braços do interferômetro, rigorosamente essas distâncias eram para ser iguais, para que os feixes percorram distâncias iguais e qualquer

diferença de caminho que surja ela produza a interferência construtiva e destrutiva em termos do comprimento de onda, mas devido ao LASER utilizado o holograma gravado foi de boa qualidade, porém o ideal é montar um arranjo que tenha uma certa distribuição de distância padronizada por causa da coerência do feixe luminoso.

#### 4.1.1 Intensidade dos Feixes Sinal e Referência

Verificamos as intensidade dos feixes sinal e referência, com potência luminosa, que em sua especificação tem um sensor de 1  $cm^2$ .

$$I_S \approx 60, 0 \ \mu W/cm^2$$
  
 $I_R \approx 380, 0 \ \mu W/cm^2$ 

Portanto a intensidade total dos feixes de gravação tem aproximadamente:

$$I_0 \approx 440, 0 \ \mu W/cm^2$$

#### 4.1.2 Curva de Apagamento da Grade Fotorrefrativa

Com a análise dos dados coletados geramos um gráfico onde verificamos uma curva característica para o apagamento da grade fotorrefrativa (ver figura 10).



Fonte: Autor, 2020.

Através do comportamento da figura 10, existe uma discussão sobre qual função se ajusta melhor à curva de apagamento fotorrefrativo. Alguns autores acreditam que o mecanismo de

decaimento é dominado pela taxa de relaxamento e segue um comportamento exponencial, enquanto outros autores acreditam que obedece a uma lei de potência, que existe um transporte de carga mais complexo e que deve ser considerado ao modelo clássico [2].

Em nossa pesquisa, investigamos a holografia fotorrefrativa analisando apenas o apagamento holográfico das grades utilizando o Óxido de Titânio Bismuto Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO), e verificando o comportamento exponencial decrescente do apagamento holográfica no cristal. O apagamento registrado na Figura 10 mostrou se ajustar melhor a uma função exponencial dupla decrescente indicando a participação de pelo menos dois níveis de energia no processo de gravação no BTO, localizados em 2,0 eV e 1,6 eV abaixo da banda de condução [2]. A intensidade total dos feixes de gravação foi aproximadamente igual à  $I_0 \approx 440,0 \ \mu W/cm^2$ .

#### 4.1.3 Eficiência de Difração

Nosso objetivo agora é verificar a eficiência de difração sem a pré-iluminação no BTO. Através de novos dados e utilizando novamente o aparato sem pré-iluminação, obtivemos uma curva característica de apagamento holográfico fotorrefrativo que é mostrada na figura 11.

Figura 11: Curva de apagamento da grade fotorrefrativa, sem pré-iluminação com tempo de gravação de 1 minuto.



Fonte: Autor, 2021.

Esse apagamento é uma assinatura da participação de dois níveis de energia do cristal no processo de apagamento.

De acordo como tínhamos discutido sobre qual função se ajusta melhor à curva de apagamento fotorrefrativo, o melhor ajuste foi usando uma função exponencial dupla. Isso pode ser explicado devido à presença de pelo menos dois níveis de centros fotoativos diferentes (com duas energias de excitação associadas abaixo da banda de condução) dentro do *band gap* do cristal [7].

Logo foi possível seguir o apagamento das grades holográficas medindo a evolução temporal do feixe referência difratado atrás da amostra de BTO usando a seguinte relação para a eficiência de difração. A eficiência é igual ao módulo ao quadrado do campo. Já o campo pode ser composto de mais de uma exponencial.

$$\eta = k |E_{sc}|^2 = \left| A_1 \cdot e^{(-x/t_1)} + A_2 \cdot e^{(-x/t_2)} \right|^2 \tag{18}$$

Quando a gravação é feita esses dois níveis distribuem elétrons dentro do material, e para cada distribuição dessa, são originados de cada centro, um campo elétrico de cargas espaciais é criado, e cada campo como solução no apagamento corresponde exatamente a uma exponencial dessas que aparece na expressão (18). Uma exponencial corresponde ao apagamento em um nível e a outra exponencial no outro nível.

Então verificamos através da expressão (18) que o campo tem duas exponenciais, porque são dois centros responsáveis pela gravação de duas grades eletrônicas.

Na tabela 2 está os valores dos parâmetros da curva de apagamento (18) sem pré-iluminação.

| Tempo de gravação = 1 <i>min</i> |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
|                                  | $\lambda_{gravação} = 639,7 nm$ |
| $A_1$                            | 0,98 <i>u.a</i>                 |
| $t_1$                            | 0,14 <i>s</i>                   |
| $A_2$                            | 0,32 <i>u.a</i>                 |
| $t_2$                            | 9,50 s                          |

Fonte: Autor, 2021.

Onde  $A_1$  e  $A_2$  são as amplitudes das grades rápida e lenta respectivamente,  $t_1$  e  $t_2$  são as constantes de tempo das grades rápida e lenta. A natureza dessas grades registradas na região visível do espectro eletromagnético é essencialmente eletrônica [7]. Vale ressaltar que ambas as grades estão em fase mesmo originadas em diferentes centros, mas os tipos de portadores de cargas excitados são os mesmos.

Em relação as amplitudes, perceba que uma delas é maior que a outra, existe uma amplitude maior que a outra porque ela está no centro mais profundo, então ela tem uma amplitude maior, e por ela está num centro mais profundo, ou seja mais distante da banda de condução, o tempo de resposta da amplitude maior é menor, justamente porque ela é mais intensa e apaga mais rápido. Por isso o tempo de apagamento é menor.

## 4.2 Com pré-iluminação

Inicialmente o BTO foi pré-iluminado por um LASER Power supply, Model No.: PSU-H-FDA, MSL-FN-532-200 (mW), Input: 100-240 (V) AC; 47-63 (Hz); 5 (A), CHANGCHUN NEW INDUSTRIES OPTOELECTRONICS TECH. CO. LTD. Comprimento de onda em 532 nm e potência nominal 200 mW, por um tempo de 1 minuto e sem seguida por 2 minutos. O LASER estava a uma distância de 50 cm do cristal (BTO), e no momento da pré-iluminação apresentava uma potência de 1 mW e cintura de 1 mm (figura 12).



Figura 12: Cristal BTO iluminado com LASER em 532 nm.

Fonte: Autor, 2020.

O feixe laser é expandido de modo a cobrir toda a face frontal da amostra de BTO (figura 12).

O objetivo desse iluminação prévia é excitar buracos permitindo que os dois tipos de portadores fiquem disponíveis para gravação holográfica permitindo que a competição elétron-buraco se estabeleça no interior do cristal.

Em seguida utilizamos a mesma dinâmica de gravação e apagamento usada com o material sem a pré-iluminação para coletar os dados e fazer as devidas análises.

Na figura 13 visualizamos o arranjo experimental usado nas medidas para geração das grades holográficas com pré iluminação. Figura 13: Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários em amostras de BTO com pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro; O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector.



Fonte: [3].

Utilizamos as medidas de gravação e apagamento holográfico com pré-iluminação, com objetivo de excitar elétrons e buracos no interior do material e investigar a competição elétron buraco produzida e como varia com o tempo. O sinal medido pelo sistema de aquisição contém as informações importantes sobre a dinâmica dos portadores (elétrons e buracos) de cargas, sobre a influência da pré-iluminação, e da própria qualidade da técnica de gravação utilizada.

Depois de coletar os dados e plotarmos um gráficos de apagamento holográfico fotorrefrativo com uma curva característica, que verificamos sobre qual função melhor se encaixaria na curva de apagamento fotorrefrativo para elucidar os níveis de energia participantes do processo de gravação bem como caracterizar o tempo de resposta fotorrefrativo do BTO em diferentes condições.

#### 4.2.1 Tempo de pré-iluminação de 1 minuto.

Inicialmente o cristal foi exposto à iluminação durante 1 minuto, no qual obtivemos o gráfico da figura 14.

Figura 14: Curva de apagamento da grade fotorrefrativa, com pré-iluminação com tempo de gravação de 1 minuto.



Fonte: Autor, 2021.

Verificamos uma diminuição intensa da eficiência de difração, chegando quase ao zero, devido ao apagamento das grades eletrônicas até um mínimo e a grade total também é mínima. Logo após, um rápido aumento, confirmando que as grades eletrônicas ainda estão sendo apagadas até alcançar um novo máximo, que apenas a grade com base em buracos permanece. Daí em diante, a grade de buracos é apagada a uma taxa muito mais lenta. O valor do máximo relativo indica aproximadamente a magnitude da grade de buracos a qual varia em função da intensidade total.

O apagamento possui um padrão que indica a presença de grades baseadas em elétrons e buracos registradas em diferentes estados na região do *band gap*, existe pelo menos três grades, sendo duas eletrônicas e a outra baseada em buracos, colaborando com o mecanismo de apagamento.

Na tabela 3 estão os valores dos parâmetros obtidos utilizando a expressão teórica para a curva de apagamento (19) com pré-iluminação.

Tabela 3: Parâmetros de ajuste para a curva teórica da gravação com pré-iluminação de 1 minuto.

| Tempo de gravação = 1 <i>minuto</i>       |                 |  |
|---|-----------------|--|
| Tempo de pré-iluminação = 1 <i>minuto</i> |                 |  |
| $\lambda_{gravação} = 639,7 nm$           |                 |  |
| $\lambda_{pré-iluminação} = 532 \ nm$     |                 |  |
| $A_1$                                     | 2,38 <i>u.a</i> |  |
| $t_1$                                     | 0,05 s          |  |
| $A_2$                                     | 0,30 <i>u.a</i> |  |
| $t_2$                                     | 0,21 s          |  |
| $A_3$                                     | 0,50 <i>u.a</i> |  |
| $t_3$                                     | 9,12 s          |  |
| $\phi$                                    | 136°            |  |

Fonte: Autor, 2021.

#### 4.2.2 Tempo de pré-iluminação de 2 minuto.

Na sequência o cristal foi exposto à iluminação durante 2 minutos, no qual coletamos os dados e obtivemos o gráfico da figura 15.

A Variação temporal do feixe difratado do BTO pode ser verificada utilizando a seguinte expressão (19),

$$\eta = k |E_{sc}|^2 = \left| -A_1 \cdot e^{(-x/t_1)} - A_2 \cdot e^{(-x/t_2)} + e^{(-i\phi)} \cdot A_3 \cdot e^{(-x/t_3)} \right|^2$$
(19)

Assim  $\phi$  é a diferença de fase entre as duas grades eletrônicas e a grade de buracos, que pode ser explicada devido a diferentes mobilidades de elétrons e buracos nas bandas de condução e valência.  $A_3$  e  $t_3$  são a amplitude e a constante de tempo da grade de buracos, respectivamente.

O campo tem três exponenciais, duas porque são dois centros responsáveis pela gravação de duas grades eletrônicas, e uma devida a grade de buracos provocada pela pré-iluminação.

Aqui existe uma diferença de fase na equação para levar em conta a distinção entre elétrons e buracos.

Para o tempo de 2 minutos também houve uma diminuição intensa da eficiência de difração, mas não diminuiu no mesmo nível como no tempo de pré-iluminação de 1 minuto, e logo após, teve um rápido aumento, superando com o aumento em comparação com tempo de pré-iluminação de 1 minuto, no qual podemos visualizar na figura 15.

Figura 15: Curva de apagamento da grade fotorrefrativa, com pré-iluminação com tempo de gravação de 2 minutos.



Fonte: Autor, 2021.

O fato de iluminar o cristal por mais tempo, a grade de buraco aumentou e a diferença de fase diminuiu, então verificamos uma variação nas fases, e essa variação é reflexo da pré-iluminação.

A amplitude e a fase são variáveis importantes na holografia, então se modificarmos a fase, estaremos modificando uma informação importante do holograma.

Então variando o tempo de pré-iluminação, conseguimos variar a fase. Quando aumentamos o tempo de pré-iluminação é gerado mais buracos e produz uma grade de buraco maior. A grade de buraco de 2 minutos é maior que a grade de buraco de 1 minuto.

Então quando variamos a iluminação aumentamos o tempo, além de termos uma grade de buraco maior, ainda variamos a fase.

A eficiência de difração total com pré-iluminação mostrou um comportamento temporal baseado em três exponenciais.

Na tabela 4 estão os valores dos parâmetros obtidos utilizando a expressão teórica para a curva de apagamento (19) com pré-iluminação de 2 minutos.

| Tempo de gravação = 1 <i>minuto</i>           |                 |
|---|-----------------|
| Tempo de pré-iluminação = 2 <i>minuto</i>     |                 |
| $\lambda_{gravação} = 639,7 \ nm$             |                 |
| $\lambda_{pr\acute{e}-iluminação} = 532 \ nm$ |                 |
| $A_1$   | 1,92 <i>u.a</i> |
| $t_1$   | 0,03 s          |
| $A_2$   | 0,12 <i>u.a</i> |
| $t_2$   | 0,28 s          |
| $A_3$   | 0,71 <i>u.a</i> |
| $t_3$   | 6,06 s          |
| $\phi$  | 130°            |

Tabela 4: Parâmetros de ajuste para a curva teórica da gravação com pré-iluminação de 2 minutos.

Fonte: Autor, 2021.

Confirmamos a existência de uma diferença de fase, na qual os valores são 136 graus para o tempo de pré-iluminação de 1 minuto e de 130 graus para o tempo de pré-iluminação de 2 minuto.

Os resultados obtidos foram analisados e comparados com base nos modelos teóricos resolvidos usando a Física-Matemática aplicada aos hologramas gravados nos cristais de óxido de titânio bismuto (BTO) previamente iluminados com luz LASER em 532 *nm* (verde). Verificamos a evolução temporal da eficiência de difração durante o apagamento e identificamos a presença de mais um centro fotoativo, além dos dois responsáveis pelas grades eletrônicas. O terceiro centro não é fixo, porque fica na dependência de pré-iluminação do material, e seus portadores de carga na maioria são positivos, ou seja, buracos.

# 5 CONCLUSÃO

Levando-se em consideração aos nossos experimentos, inicialmente sem pré-iluminação, o holograma escrito no interior do material é de origem eletrônica com a presença de duas grades de difração sendo uma lenta e a outra rápida. No qual a evolução temporal do feixe difratado pelas grades se aproximou de uma exponencial dupla, que exige a participação de dois centros fotoativos na gravação do holograma. Então verificamos que realmente a expressão do campo contém as duas exponenciais, porque são dois centros responsáveis pela gravação de duas grades eletrônicas.

Com relação as amplitudes que aparece na expressão do campo, uma das amplitudes é maior que a outra, porque ela está no centro mais profundo, ou seja, ela está em uma distância maior da banda de condução em relação a outra, daí então o tempo de resposta da amplitude maior terá um tempo menor, porque ela é mais intensa e se apaga mais rápido.

Através do procedimento de pré-iluminação do cristal com luz em 532 *nm*, excitamos buracos admitindo assim que os dois tipos de portadores de cargas estivessem disponíveis para gravação holográfica, permitindo que a competição elétron-buraco se estabelecesse no interior do BTO. Já no procedimento de iluminarmos o cristal por mais tempo, verificamos que a grade de buraco aumentou e a diferença de fase diminuiu, então ocorreu uma variação nas fases, e essa variação foi reflexo da pré-iluminação. Então o cristal sendo pré-iluminado, ocorreu que buracos foram excitados no *band gap* do cristal, dando origem a uma grade, com uma diferença de fase entre ela e as duas grades eletrônicas.

A eficiência de difração total mostrou um comportamento temporal baseado em três exponenciais. Então a expressão do campo contém três exponenciais, duas delas é porque são dois centros responsáveis pela gravação de duas grades eletrônicas, e a outra devida a grade de buracos provocada pelo procedimento de pré-iluminação.

Concluímos que tanto a amplitude e a fase são variáveis importantes na área da holografia, portanto se modificarmos a fase, estaremos alterando uma informação importante do holograma.

# 6 REFERÊNCIAS

[1] D. Gabor, A new microscopic principle, Nature, 161, 777 (1948).

[2] L. Solymar, D. J. Webb, e A.Grunnet-Jepsen, "The Physics and Applications of Photorefractive Materials", Oxford: Clarendon Press, 1996.

[3] Lopes, W. R.: Investigação de Grades Holográficas Fotorrefrativas em Cristal BTO ( $Bi_{12}TiO_{20}$ ) na Região do Visível Sem e Com Pré-Exposição de luz Coerente e sob Ação de Campo Elétrico Externo. Maceió-AL, 2018.

[4] J. Frejlich, Photorefractive Materials: Fundamental Concepts, Holographic Recording and Materials Characterization (Wiley, 2007).

[5] Da Silva, A.: ESTUDO DA FOTOCONDUTIVIDADE EM SELENITAS. Maceió-AL, 2015.

[6] P. Yeh, "Introduction to Photorefractive Non-linear Optics", New York, John Wiley & Sons Inc., 1993.

[7] P. V. DOS SANTOS ; J. FREJLICH, e J. F. CARVALHO, "Direct near infrared photorefractive recording and pre-exposure controlled hole-electron competition in undoped Bi12TiO20". Applied Physics B - lasers and Optics, 81, 651 (2005).

[8] P. V. DOS SANTOS; J. FREJLICH, e J. F. CARVALHO, "Photochromism, bleaching and photorefractive recording in undoped Bi12TiO20 crystals in visible and near infrared wavelength range", Optical Materials 29, 462 (2007).

[9] W. R. Lopes et al; "Recording and erasure of photorefractive holograms in undoped BTO crystal at moderate to high intensities of 639.7 nm LASER under action of 532 nm LASER pre-illumination" Journal of the Optical Society of America A 35(11),1919 (2018).

[10] M. R. R. Gesualdi; "Estudos de Materiais Fotorrefrativos e suas Aplicações no Processamento Óptico Holográfico de Informação". São Paulo (2005).

[11] A. V. Fantin; "Holografia Digital Complexa Utilizando um Interferômetro Shearing". Florianópolis-Santa Catarina (2003).

[12] A. l. Moura ; "Medida do coeficiente eletro-óptico efetivo e determinação do coeficiente de

blindagem do campo elétrico aplicado em cristal fotorrefrativo  $Bi_{12}TiO_{20}$  nominalmente puro utilizando uma configuração de incidência oblíqua: modelo e experimento". Maceió-Al (2013).